

534, 205
Rec'd PCT 06 MAY 2005

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. Oktober 2004 (07.10.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/084641 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: A23G 3/00, A61K 7/16, 33/30, 35/78, 47/00, 47/20
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/012567
- (22) Internationales Anmeldedatum:
11. November 2003 (11.11.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102 53 773.9 19. November 2002 (19.11.2002) DE
103 30 026.0 3. Juli 2003 (03.07.2003) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): NUTRINOVA NUTRITION SPECIALTIES & FOOD INGREDIENTS GMBH [DE/DE]; Brün-
ingstrasse 50, 65929 Frankfurt am Main (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RATHJEN, Su-
sanne [DE/DE]; Soderstrasse 67, 64287 Darmstadt (DE).
MERKT, Gerhard [DE/DE]; Johannesallee 14, 65929
Frankfurt am Main (DE).
- (74) Anwälte: PATENTANWALTSSKANZLEI ZOUNEK
usw.; Industriepark Kalle-Albert, Rheingastrasse
190-196, 65174 Wiesbaden (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO Patent (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: USE OF SWEETENER ACIDS FOR THE MICROBIOLOGICAL STABILISATION OF FOODSTUFFS, COSMETIC PRODUCTS, CONSUMER GOODS AND PHARMACEUTICAL PRODUCTS

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON SUSSSTOFFSÄUREN ZUR MIKROBIOLOGISCHEN STABILISIERUNG VON LE-
BENSMITTELN, KOSMETIKA, BEDARFSGEGENSTÄNDEN UND PHARMAZEUTIKA

(57) Abstract: The invention relates to the use of sweetener acids for the microbiological stabilisation of foodstuffs, cosmetic products, consumer goods and pharmaceutical products, in particular in foodstuffs, beverages, pharmaceutical and cosmetic products, the intensity of the acidic taste of said acids being lower than that of the quantity of a conventional food acid that is required to achieve the same pH value reduction. The invention also relates to an agent containing at least one sweetener acid and at least one highly concentrated sweetener.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Süßstoffsäuren zur mikrobiologischen Stabilisierung von Lebensmitteln, Kosmetika, Bedarfsgegenständen und Pharmazeutika, insbesondere in Lebensmitteln, Getränken, Pharmazeutika und Kosmetika, wobei die Intensität des Säuregeschmacks geringer ist als bei der Menge einer herkömmlichen Lebensmittelsäure, die notwendig ist, um die gleiche pH-Wert-Absenkung zu erzielen. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Mittel, enthaltend mindestens eine Süßstoffsäure und mindestens einen hochintensiven Süßstoff.

WO 2004/084641 A1

Verwendung von Süßstoffsäuren zur mikrobiologischen Stabilisierung von Lebensmitteln, Kosmetika, Bedarfsgegenständen und Pharmazeutika

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Süßstoffsäuren zur mikrobiologischen Stabilisierung von Lebensmitteln, Kosmetika, Bedarfsgegenständen und Pharmazeutika, insbesondere in Lebensmitteln, Getränken, Pharmazeutika und Kosmetika, wobei die Intensität des Säuregeschmacks geringer ist als bei der Menge einer herkömmlichen Lebensmittelsäure, die notwendig ist, um die gleiche pH-Wert-Absenkung zu erzielen. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Mittel, enthaltend eine Süßstoffsäure und mindestens einen hochintensiven Süßstoff.

Hochintensive Süßstoffe sind Verbindungen synthetischer oder natürlicher Herkunft, die keinen oder im Verhältnis zur Süßkraft einen vernachlässigbaren physiologischen Brennwert besitzen und eine um ein vielfaches höhere Süßkraft als Saccharose aufweisen. Hochintensive Süßstoffe werden in Lebensmitteln und Getränken einzeln oder in Kombinationen mit dem Ziel eingesetzt, einen süßen Geschmack hervorzurufen.

Säuerungsmittel sind Bestandteile in Lebensmitteln und Getränken, die eine Reihe von geschmacklichen, mikrobiologischen und/oder technologischen Funktionen und Eigenschaften beisteuern. Säuerungsmittel werden in organische und anorganische Säuerungsmittel eingeteilt. Zu den im Lebensmittel- und Getränkebereich üblicherweise eingesetzten Säuerungsmitteln gehören die organischen Säuren Adipinsäure, Äpfelsäure, Bernsteinsäure, Essigsäure, Fumarsäure, Glucono-delta-Lacton bzw. Gluconsäure, Milchsäure, Weinsäure, Zitronensäure sowie die anorganische Säure Phosphorsäure. Diese Säuerungsmittel vermitteln Lebensmitteln und Getränken eine mehr oder weniger charakteristische saure Geschmacksnote. Ausgelöst wird die saure Grundgeschmacksart durch die durch Dissoziation der Säure im wässrigen Medium entstehenden H^+ - bzw. H_3O^+ -Ionen. Das Phänomen der Intensität des sauren Geschmacks ist wissenschaftlich jedoch nicht aufgeklärt. Da die Intensität des sauren Geschmacks verschiedener Säuren nicht mit der Säurestärke (Säurekonstante) korreliert (s. Tabelle 1), scheinen weitere Faktoren wie Konzentration, pH-Wert und

das spezifische Anion des Säuerungsmittels eine entscheidende Rolle zu spielen. Insbesondere der Fähigkeit der Anionen, die Rezeptormembran zu penetrieren bzw. zu binden, wird ein Einfluss auf die Intensität des Säuregeschmacks zugeschrieben. Bei gleichen Konzentrationen nimmt die Intensität des sauren Geschmacks in folgender Reihenfolge ab: Fumarsäure > Weinsäure > Äpfelsäure > Essigsäure > Zitronensäure > Milchsäure > Gluconsäure.

Tabelle 1: Geschmacksprofil und Säurestärke von Säuerungsmitteln

Säure	Geschmackscharakteristika von Lebensmittelsäuren	pK _{s1}	pK _{s2}	pK _{s3}
Essigsäure	stark flüchtige Säure, essigartiger Geruch und adstringierender Geschmack	4.75	-	-
Adipinsäure	Saurer Geschmack, jedoch ohne Schärfe, verbleibende kreidige Note	4.43	5.41	-
Zitronensäure	Scharf, sauberer saurer Geschmack mit nur geringer Verweildauer auf dem Gaumen	3.09	4.77	6.39
Fumarsäure	starker, metallischer Säuregeschmack mit langer Verweildauer auf dem Gaumen	3.03	-	-
Gluconsäure	Schwacher Säuregeschmack	3.7	-	-
Milchsäure	Milder Säuregeschmack, aber mit langer Verweildauer auf dem Gaumen	3.86	-	-
Äpfelsäure	Starker, aber weicher Säuregeschmack mit längerer Verweildauer auf dem Gaumen	3.40	5.05	-
Phosphorsäure	Rauer, beißender flacher Säuregeschmack, verweilend	2.12	7.21	~12.4
Weinsäure	Scharfer und bitterer Säuregeschmack von kurzer Dauer	2.98	4.34	-

Daneben weisen die verschiedenen Säuerungsmittel ein unterschiedliches Geschmacksprofil auf, das ihre Verwendung in Lebensmitteln und Getränken entscheidend beeinflusst (s. Tabelle 1). Zitronensäure, das am häufigsten im Getränkereich eingesetzte, organische Säuerungsmittel, weist z. B. einen schnell einsetzenden und nicht lange anhaltenden Säuregeschmack auf. Äpfelsäure dagegen zeichnet sich durch ein späteres Einsetzen und längeres Anhalten des Säuregeschmacks aus.

Neben dem sensorisch bedingten Einsatz von Säuerungsmitteln in Lebensmitteln und Getränken werden Säuerungsmittel zur pH-Wert-Absenkung und dadurch bedingten

Hemmung von Mikroorganismen eingesetzt. Das pH-Optimum der meisten lebensmittelverderbenden bzw. lebensmittelvergiftenden Bakterien liegt bei pH 5-8. Während die meisten lebensmittelvergiftenden Bakterien ihr pH-Minimum bei pH 4-5 haben und somit in vielen Lebensmitteln durch alleinige Zugabe von Säuerungsmittel inhibiert werden können, sind viele lebensmittelverderbenden Mikroorganismen wie Milchsäure- und Essigsäurebakterien sowie Hefen und Schimmelpilze wesentlich säuretoleranter. Häufig werden zur Haltbarmachung von Lebensmitteln und Getränken Säuerungsmittel in Kombination mit anderen Verfahren der Konservierung wie chemischer Konservierung sowie biologischen und physikalischen Verfahren eingesetzt, um kumulative Hemmeffekte aufzubauen. So wird der Effekt einer chemischen Konservierung von Lebensmitteln und Getränken mit Sorbinsäure oder Benzoesäure durch eine pH-Wert-Absenkung mit Säuerungsmitteln verstärkt.

Der durch Säuerungsmittel vermittelte pH-Wert von Lebensmitteln und Getränken hat über den Geschmack und seine mikrobiologische Bedeutung hinaus entscheidenden Einfluss auf technologische Eigenschaften von Lebensmitteln und Getränken. Über den pH-Wert können Säuerungsmittel die Farbe des Produktes stabilisieren, Trübungen verändern, Schmelz- und Fließverhalten sowie das Schaumbildungs-, Gelbildungs- und Emulsionsverhalten von Lebensmitteln beeinflussen. Weiterhin können diese Säuren auch als Treibmittel oder Emulgatoren in Lebensmitteln und Getränken wirken. Als so genannte Synergisten verstärken Säuerungsmittel die Wirkung von Antioxidantien, indem sie katalytisch wirkende Schwermetallionen komplexieren.

Säuerungsmittel, die für gewöhnlich zur geschmacklichen Säuerung und pH-Absenkung von Getränken und Lebensmitteln verwendet werden, erhöhen die Intensität des Säuregeschmacks und verändern das Aromaprofil der zu säuernden Getränke und Lebensmitteln. Die Veränderung des Aromaprofils kann neben einer generellen Überlagerung durch den Grundgeschmack sauer auch durch die spezifischen nicht-sauren Geschmackseigenschaften der Säuerungsmittel hervorgerufen werden, wie z. B. bei der Essigsäure (s. Tabelle 1).

In Lebensmitteln und Getränken, bei denen derartige durch Zusatz eines Säuerungsmittels hervorgerufene geschmackliche Veränderungen nicht gewünscht sind oder die Akzeptanz beim Konsumenten negativ beeinflussen, kann bei Einsatz der oben erwähnten marktüblichen Säuerungsmitteln keine aus mikrobiologischen oder technologischen Gründen ausreichende pH-Wert-Absenkung vorgenommen werden. Diejenigen marktüblichen Säuerungsmittel, die einen vergleichsweise schwächeren oder milderen Geschmack aufweisen wie z. B. Milchsäure oder Gluconsäure, sind auch schwächere Säuerungsmittel (s. Tabelle 1), was entweder in einer geringeren pH-Wert-Absenkung resultiert oder in einer höheren Einsatzkonzentration, um den gewünschten pH-Wert zu erzielen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, einen Lebensmittelzusatzstoff zur Verfügung zu stellen, der eine deutliche pH-Wert-Absenkung im Lebensmittel, Kosmetikum, Bedarfsgegenstand oder Pharmazeutikum bewirkt, ohne dieses Produkt sensorisch negativ zu stark zu beeinflussen. Das erfindungsgemäße Mittel soll also den pH-Wert insbesondere in Lebensmitteln und Getränken absenken, wobei die Intensität des Säuregeschmacks geringer ist als bei der Menge einer herkömmlichen Lebensmittelsäure, die notwendig ist, um die gleiche pH-Wert-Absenkung zu erzielen.

Gelöst wird diese Aufgabe durch die Verwendung von Süßstoffsäuren zur pH-Wert-Absenkung in Lebensmitteln, Pharmazeutika, Bedarfsgegenständen und Kosmetika, insbesondere in Lebensmitteln, Pharmazeutika und Kosmetika, besonders bevorzugt in Getränken, Tafelsüßen und Molkereiprodukten, wobei die Intensität des Säuregeschmacks geringer ist als bei der Menge einer herkömmlichen Lebensmittelsäure, die notwendig ist, um die gleiche pH-Wert-Absenkung zu erzielen.

Süßstoffsäuren sind die Säuren von bekannten Salzen hochintensiver Süßstoffe wie Acesulfam-K (= Kaliumsalz der Acesulfamsäure), Natriumcyclamat oder Natriumsaccharin. Einsetzbare Süßstoffsäuren sind beispielsweise Saccharinsäure, Cyclamatsäure, Glycyrrhizinsäure und Acesulfamsäure sowie Mischungen aus zwei oder mehreren dieser Säuren. Erfindungsgemäß bevorzugte Süßstoffsäuren sind Acesulfamsäure, Cyclamatsäure und Saccharinsäure sowie Mischungen aus zwei oder allen

5 drei Süßstoffsäuren. Aufgrund ihres niedrigen pK_s -Werts von 1,5 bis 2,5 wurden die Süßstoffsäuren bisher nie als Süßungsmittel in Betracht gezogen. Setzt man Süßstoffsäuren in Lebensmitteln und Getränken ein, wurde bei der sensorischen Verkostung überraschenderweise festgestellt, dass Süßstoffsäuren trotz ihrer Eigenschaft als starke Säuren und dadurch bedingtem deutlichen pH-Wert-Absenkungspotential geschmacklich nur eine geringe Säureintensität aufweist. Das Säureprofil ist ausgewogen. Das Zeit-Intensitätsprofil des Säuregeschmacks von beispielsweise Acesulfamsäure ist mit dem der Äpfelsäure vergleichbar (s. Tabelle 1).

10 Gleichzeitig weisen die Süßstoffsäuren eine auf molarer Basis dem entsprechenden Süßstoffsalz äquivalente Süßkraft auf. Neben dem beschriebenen Säure- und Süßgeschmack tritt kein wesentlicher Bei- und Nachgeschmack auf.

15 Süßstoffsäuren erhält man aus der Süßstoffsalzherstellung, indem man den Schritt der Neutralisation der Süßstoffsäure mit einer Base unterlässt. Süßstoffsäuren kann man aber auch aus den käuflich erhältlichen Süßstoffsalzen durch Ansäuern beispielsweise mit Schwefelsäure herstellen. Die Süßstoffsäure wird dann aus der sauren Lösung mit einem organischen Lösungsmittel wie Ethylacetat extrahiert und dann beispielsweise durch Abdampfen des Lösungsmittels isoliert.

20 Acesulfamsäure erhält man beispielsweise nach dem so genannten SO_3 -Verfahren, wie es beschrieben ist in der EP-A-0 155 634 und nach dem auch Acesulfam-K hergestellt wird. Die Säure erhält man nach dem Ringschluss mit SO_3 , vor der Neutralisation mit Kaliumhydroxid. Acesulfamsäure kann aber auch aus dem käuflich erhältlichen Acesulfam-K durch Ansäuern beispielsweise mit Schwefelsäure hergestellt werden. Acesulfamsäure wird dann aus der sauren Lösung mit einem organischen Lösungsmittel wie Ethylacetat extrahiert und dann beispielsweise durch Abdampfen des Lösungsmittels isoliert.

30 Erfindungsgemäß werden die Süßstoffsäuren in Lebensmitteln zweckmäßigerweise in Mengen von 20 bis 5000 ppm, bevorzugt in Mengen von 40 bis 2000 ppm, insbeson-

dere in Mengen von 50 bis 1000 ppm (jeweils bezogen auf die Masse des eingesetzten Lebensmittels oder Getränks), eingesetzt.

5 In Kosmetika, Bedarfsgegenständen und Pharmazeutika werden die erfindungsgemäßen Süßstoffsäuren zweckmäßigerweise in Mengen von 20 bis 12000 ppm, bevorzugt in Mengen von 40 bis 8000 ppm, insbesondere in Mengen von 50 bis 5000 ppm (jeweils bezogen auf die Masse des eingesetzten Kosmetikums, Bedarfsgegenstandes oder Pharmazeutikums), eingesetzt.

10 Die Verwendung von Süßstoffsäuren als Süßungs- und Säuerungsmittel in Getränken und Lebensmitteln bewirkt eine pH-Wert-Absenkung und ermöglicht die Nutzung damit einhergehender mikrobiologischer und/oder technologischer Vorteile mit geringerer Auswirkung auf die Intensität des Säuregeschmacks und des Aromaprofils als bei Einsatz marktüblicher Säuerungsmittel. Bei gleich saurem Geschmack (= equisaurer
15 Geschmack) kann somit mit Süßstoffsäuren ein deutlich geringerer pH-Wert erzielt werden als mit marktüblichen Säuerungsmitteln. Bevorzugt lässt sich bei equisaurem Geschmack der pH-Wert um 0.2 bis 0.6 Einheiten absenken. Dieser Effekt ist relevant für Getränke sowie alle Lebensmittel, in denen aus oben genannten mikrobiologischen oder technologischen Gründen eine pH-Wert-Absenkung erzielt werden soll wie z.B.
20 Softdrinks, bevorzugt 'aromatisierte Wässer' oder so genannten 'near water'- oder 'flavored water'-Produkte, Obstsaftgetränke, Marmeladen und Gelees, Frucht- und Gemüsekonserven, Desserts, Feinkostprodukte, Saucen, Tafelsüßen. Mit gleich gutem Effekt lassen sich Süßstoffsäuren in Pharmazeutika und Kosmetika einsetzen.

25 Weiterhin betrifft die Erfindung ein Mittel, enthaltend mindestens eine Süßstoffsäure und mindestens einen hochintensiven Süßstoff.

30 Unter hochintensiven Süßstoffen werden erfindungsgemäß Süßstoffe verstanden wie Aspartam, Alitam, Neotame, Acesulfam-K, Saccharin, Cyclamat, Sucralose, Thaumatin, Neohesperidindihydrochalcon (NHDC), Neotame und Stevioside. Bevorzugte Hochintensiv-Süßstoffe sind Aspartam, Alitam, Neotame, Acesulfam-K, Saccharin, Cyclamat und Sucralose.

In dem erfindungsgemäßen Mittel liegt das Gewichtsverhältnis zwischen Süßstoffsäure und Hochintensiv-Süßstoff zweckmäßigerweise zwischen 100:1 und 1:20, bevorzugt 50:1 und 1:10, besonders bevorzugt 20:1 und 1:5 und insbesondere bevorzugt bei 1:1 bis 1:2.

5

Im Falle der Verwendung von Neotam als hochintensivem Süßstoff in der erfindungsgemäßen Mischung kann das Gewichtsverhältnis zwischen Süßstoffsäure und hochintensivem Süßstoff auch bei 1000:1 bis 1:1, bevorzugt bei 500:1 bis 1:1 und insbesondere bevorzugt bei 250:1 bis 1:1 liegen.

10

Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiele

15

Einsatz von Süßstoffsäuren in Getränken zur pH-Wert-Absenkung:

20

Ein in Getränken sehr häufig verwendetes Säuerungsmittel ist Zitronensäure. Die Wirkung von Süßstoffsäuren auf den pH-Wert und den Säureeindruck im Vergleich zu Zitronensäure wird nachfolgend beschrieben. Da die Wahrnehmung der Intensität von Süße und Säure sich gegenseitig beeinflussen, wurden alle Zitronensäurelösungen mit einer der eingesetzten Süßstoffsäure-Konzentration equimolaren und equisüßen Konzentration des jeweils entsprechenden Salzes der Süßstoffsäure versetzt. Die Konzentration der Zitronensäurelösung wurde je nach Aufgabenstellung wie z. B. pH-Äquivalenz oder Äquivalenz der Säureintensität eingestellt.

25

Beispiel 1 Acesulfamsäure als Süßstoffsäure

a) Bestimmung der relativen Säureintensität bei gleichem pH-Wert

30

Methode:

Lösung A: Acesulfamsäure (Nutrinova, Frankfurt, Deutschland) (203 mg/l) und

Lösung B: Acesulfam K (Sunett®) (250mg/l), mit Zitronensäure auf den gleichen pH-Wert eingestellt wie Lösung A

Triangeltest (DIN ISO 4120 (Januar 1995)) mit der Frage: Welche Probe ist saurer? (forced choice, n = 12)

5

Ergebnis:

Bei gleicher pH-Wert-Einstellung wird Lösung A von 10 von 12 Testern als weniger sauer bewertet als Lösung B. Lösung B erzielt einen höchst signifikant stärker sauren Geschmack im Vergleich zu Lösung A (Signifikanzniveau = 0.1 %). Hierbei handelt es sich eindeutig um einen spezifischen Effekt der Acesulfamsäure, da in den Testsystemen gleiche Mengen des Acesulfam-Anions vorlagen. Zusammenfassend sind die Ergebnisse in Tabelle 2 dargestellt.

10

Tabelle 2: Triangeltest zur Bestimmung der relativen Säureintensität bei gleichem pH-Wert

15

	Lösung A	Lösung B
Acesulfamsäure [mg/l]	203	-
Zitronensäure-Monohydrat [mg/l]	-	590
Acesulfam-K [mg/l]	-	250
pH	3,07	3,03
Anzahl Tester, die die Probe als saurer empfanden	2	10

20

25

b) Equisäurebestimmung von Acesulfamsäure gegen Zitronensäure**Methode:**

Testlösung: Acesulfamsäure (203 mg/l)

30

Standard A: Acesulfam K (Sunett®) (250mg/l) + Zitronensäure (0.07 g/l)

Standard B: Acesulfam K (Sunett®) (250 mg/l) + Zitronensäure (0.12 g/l)

Standard C: Acesulfam K (Sunett®) (250 mg/l) + Zitronensäure (0.17 g/l)

Paarweiser Vergleichstest mit der Frage: Welche Probe ist saurer? (forced choice, n = 13)

5 Ergebnis:

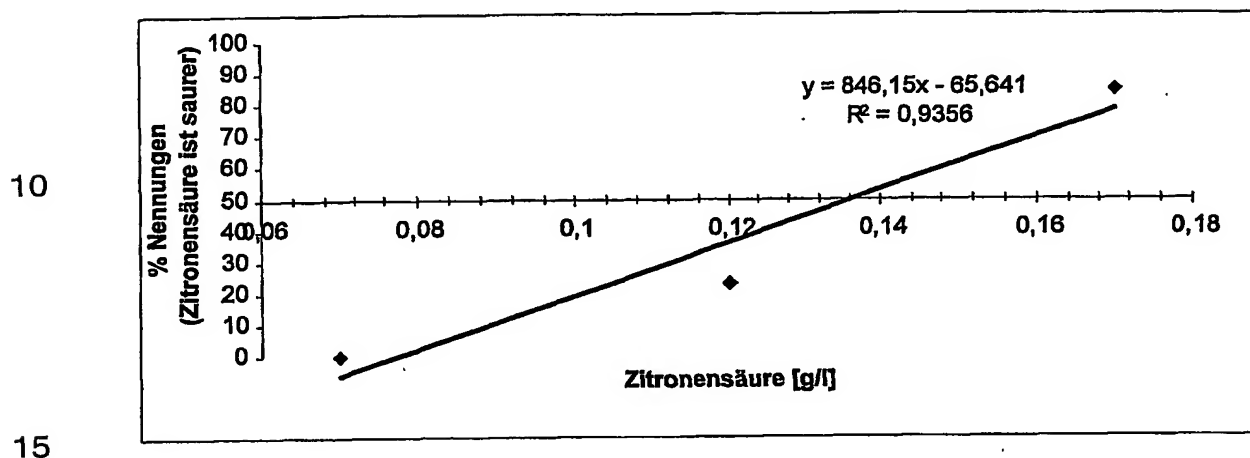


Abbildung 1: Paarweiser Vergleichstest zur Bestimmung der Equisäure von Acesulfamsäure und Zitronensäure

20 Eine wässrige Lösung mit 203 mg/l Acesulfamsäure ist equisauer mit einer Lösung bestehend aus 137 mg/l Zitronensäure + 250 mg/l Acesulfam-K. Die Acesulfamsäurelösung weist einen deutlich niedrigeren pH-Wert von 3.07 auf als die Zitronensäurelösung (pH 3.51). Zusammenfassend sind die Ergebnisse in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Equisaure Lösungen von Acesulfamsäure und Zitronensäure

	Acesulfamsäure	Zitronensäure + Acesulfam-K
Acesulfamsäure [mg/l]	203	-
Zitronensäure x H ₂ O [mg/l]	-	137
Acesulfam-K [mg/l]	-	250
ph	3,07	3,51

Beispiel 2 Cyclamatsäure als Süßstoffsäure**a) Bestimmung der relativen Säureintensität bei gleichem pH-Wert****Methode:**

Lösung A: Cyclamatsäure, N-Cyclohexylsulfaminsäure, (Nr. 29550, Fa. Fluka, Deutschland) (180 mg/l) und

Lösung B: Natriumcyclamat (Nr. 817044, Fa. Merck-Schuchardt, Deutschland) (202 mg/l), mit Zitronensäure auf den gleichen pH-Wert eingestellt wie Lösung A

Triangeltest (DIN ISO 4120 (Januar 1995)) mit der Frage: Welche Probe ist saurer? (forced choice, n = 12)

Ergebnis:

Bei gleicher pH-Wert-Einstellung wird Lösung A von 12 von 12 Testern als weniger sauer bewertet als Lösung B. Lösung B erzielt einen höchst signifikant stärker sauren Geschmack im Vergleich zu Lösung A (Signifikanzniveau = 0.1 %). Hierbei handelt es sich eindeutig um einen spezifischen Effekt der Cyclamatsäure, da in den Testsystemen gleiche Mengen des Cyclamat-Anions vorlagen. Zusammenfassend sind die Ergebnisse in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Triangeltest zur Bestimmung der relativen Säureintensität bei gleichem pH-Wert

	Lösung A	Lösung B
5		
Cyclamatsäure [mg/l]	180	-
Zitronensäure-Monohydrat [mg/l]	-	590
Natriumcyclamat [mg/l]	-	202
pH	3,09	3,04
10		
Anzahl Tester, die die Probe als saurer empfanden	0	12

b) Equisäurebestimmung von Cyclamatsäure gegen Zitronensäure

15 Methode:

Testlösung: Cyclamatsäure (180 mg/l)

Standard A: Natriumcyclamat (202 mg/l) + Zitronensäure (0.08 g/l)

Standard B: Natriumcyclamat (202 mg/l) + Zitronensäure (0.11 g/l)

Standard C: Natriumcyclamat (202 mg/l) + Zitronensäure (0.14 g/l)

20 Paarweiser Vergleichstest mit der Frage: Welche Probe ist saurer? (forced choice, n = 15)

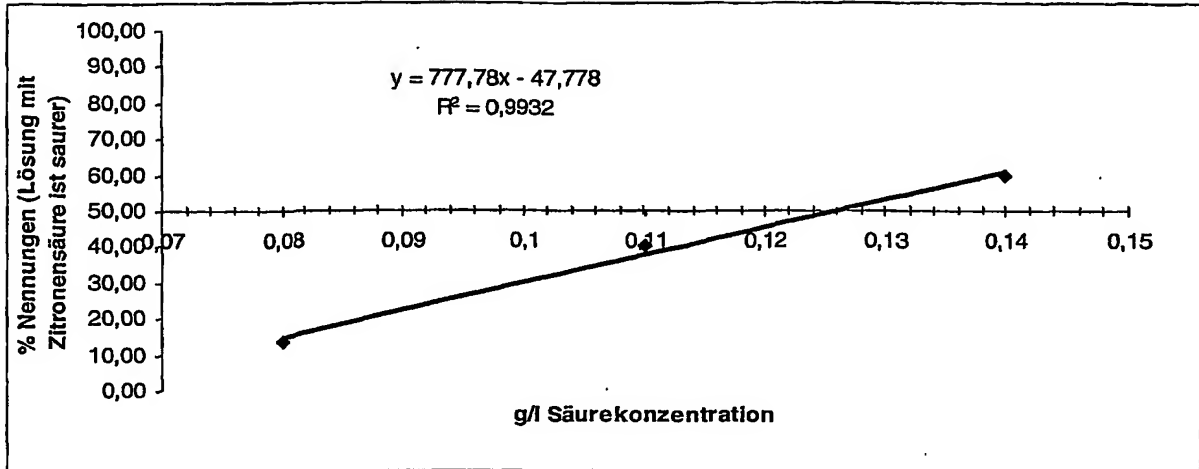
Ergebnis:

Abbildung 2: Paarweiser Vergleichstest zur Bestimmung der Equisäure von Cyclamatsäure und Zitronensäure

Eine wässrige Lösung mit 180 mg/l Cyclamatsäure ist equisauer mit einer Lösung bestehend aus 126 mg/l Zitronensäure + 202 mg/l Natriumcyclamat. Die Cyclamatsäurelösung weist einen deutlich niedrigeren pH-Wert von 3.08 auf als die Zitronensäurelösung (pH 3.45). Zusammenfassend sind die Ergebnisse in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Equisäure Lösungen von Cyclamatsäure und Zitronensäure

	Cyclamatsäure	Zitronensäure + Natriumcyclamat
Cyclamatsäure [mg/l]	180	-
Zitronensäure x H ₂ O [mg/l]	-	126
Natriumcyclamat [mg/l]	-	202
ph	3,08	3,45

Beispiel 3 Saccharinsäure als Süßstoffsäure**a) Bestimmung der relativen Säureintensität bei gleichem pH-Wert****5 Methode:**

Lösung A: Saccharinsäure, o-Bezoessäuresulfimid (Nr. 12475, Fa. Fluka, Deutschland) (200 mg/l) und

Lösung B: Saccharin-Natrium (Nr. 817042 S20913 711, Fa. Merck-Schuchardt, Deutschland) (225 mg/l), mit Zitronensäure auf den gleichen pH-Wert
eingestellt wie Lösung A

Triangeltest (DIN ISO 4120 (Januar 1995)) mit der Frage: Welche Probe ist saurer?
(forced choice, n = 12)

Ergebnis:

Bei gleicher pH-Wert-Einstellung wird Lösung A von 12 von 12 Testern als weniger sauer bewertet als Lösung B. Lösung B erzielt einen höchst signifikant stärker sauren Geschmack im Vergleich zu Lösung A (Signifikanzniveau = 0.1 %). Hierbei handelt es sich eindeutig um einen spezifischen Effekt der Saccharinsäure, da in den Testsystemen gleiche Mengen des Saccharin-Anions vorlagen. Zusammenfassend sind die
Ergebnisse in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6: Triangeltest zur Bestimmung der relativen Säureintensität bei gleichem pH-Wert

	Lösung A	Lösung B
Saccharinsäure [mg/l]	200	-
Zitronensäure-Monohydrat [mg/l]	-	590
Saccharin-Natrium [mg/l]	-	225
pH	3,04	3,03
Anzahl Tester, die die Probe als saurer empfanden	0	12

b) Equisäurebestimmung von Saccharinsäure gegen Zitronensäure**Methode:**

Testlösung: Saccharinsäure (200 mg/l)

5 Standard A: Saccharin-Natrium (225 mg/l) + Zitronensäure (0.05 g/l)

Standard B: Saccharin-Natrium (225 mg/l) + Zitronensäure (0.08 g/l)

Standard C: Saccharin-Natrium (225 mg/l) + Zitronensäure (0.11 g/l)

Paarweiser Vergleichstest mit der Frage: Welche Probe ist saurer? (forced choice, n = 15)

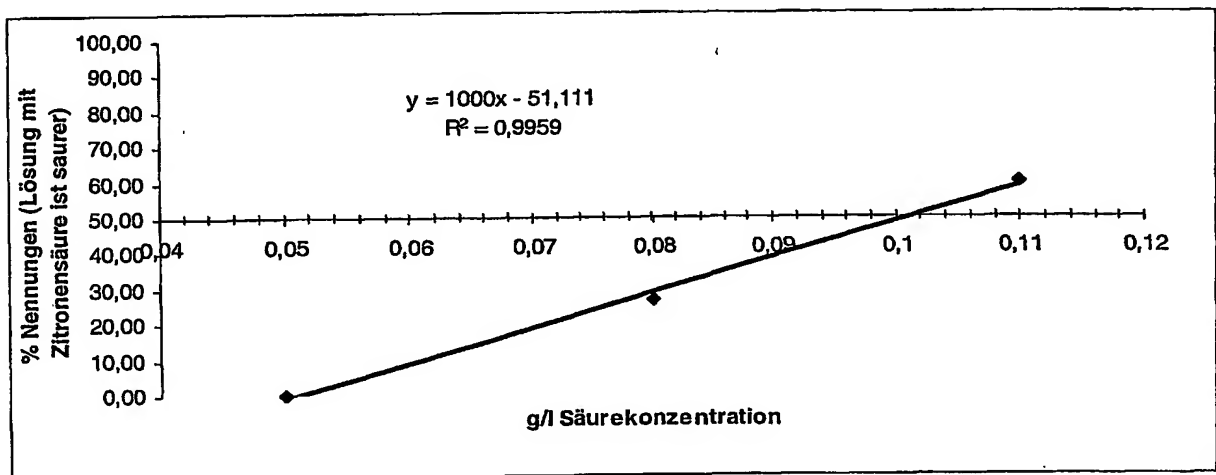
Ergebnis:

Abbildung 3: Paarweiser Vergleichstest zur Bestimmung der Equisäure von Saccharinsäure und Zitronensäure

Eine wässrige Lösung mit 200 mg/l Saccharinsäure ist equisauer mit einer Lösung bestehend aus 100 mg/l Zitronensäure + 225 mg/l Saccharin-Natrium. Die Saccharinsäurelösung weist einen deutlich niedrigeren pH-Wert von 3.05 auf als die Zitronensäurelösung (pH 3.53). Zusammenfassend sind die Ergebnisse in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7: Equisaure Lösungen von Saccharinsäure und Zitronensäure

	Saccharinsäure	Zitronensäure + Saccharin-Natrium
Saccharinsäure [mg/l]	200	-
Zitronensäure x H₂O [mg/l]	-	100
Saccharin-Natrium [mg/l]	-	225
ph	3,05	3,53

Beispiel 4 Lebensmittel

Essigsäure wird als Fruchtsäure bei der Ansäuerung von Lebensmitteln wie z. B. Feinkost-Produkten und anderen sauren Konservenprodukten häufig verwendet. Insbesondere bei Sauergemüse wird die typische essigsaure Säurespitze durch Einsatz von Zucker oder hochintensiven Süßungsmitteln abgerundet, um den Produkten eine höhere Akzeptanz beim Konsumenten zu verleihen. Zusätzlich weist ein (teilweiser) Ersatz der Essigsäure durch das kombinierte Süßungs- und Säuerungsmittel Acesulfamsäure ökonomische Relevanz auf, da die gewünschten technologischen (pH) und sensorischen Eigenschaften des Produktes durch eine geringere Gesamteinsatzmenge an Säuerungsmittel und Zucker bzw. Süßungsmittel erzielt werden kann.

Die Wirkung des Süßstoffs/Säuerungsmittels Acesulfamsäure auf den pH-Wert und den Säureeindruck im Vergleich zu Süßstoff-Lösungen basierend auf dem Salz der Acesulfamsäure (Acesulfam-K) und Essigsäure lässt sich wie folgt beschreiben:

a) Bestimmung der relativen Säureintensität bei gleichem pH-Wert**Methode:**

Lösung A: Acesulfamsäure (203 mg/l) und

Lösung B: Acesulfam-K (250 mg/l), mit Essigsäure auf den gleichen pH-Wert eingestellt wie Lösung A

Triangeltest mit der Frage: Welche Probe ist saurer? (forced choice, n = 12)

Ergebnis:

Bei gleicher pH-Wert-Einstellung wird Lösung A mit dem Süßstoff/Säuerungsmittel Acesulfamsäure von 12 von 12 Testern als weniger sauer bewertet als Lösung B, bestehend aus Acesulfam-K und Essigsäure. Lösung B erzielt einen höchst signifikant stärker sauren Geschmack im Vergleich zu Lösung A (Signifikanzniveau = 0.1 %). Hierbei handelt es sich eindeutig um einen spezifischen Effekt der Acesulfamsäure, da in den Testsystemen gleiche Mengen des Acesulfamanions vorlagen. Zusammenfassend sind die Ergebnisse in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8: Triangeltest zur Bestimmung der relativen Säureintensität bei gleichem pH-Wert

	Lösung A	Lösung B
Acesulfamsäure [mg/l]	203	-
Essigsäure [mg/l]	-	2930
Acesulfam-K [mg/l]	-	250
pH	3,07	3,08
Anzahl Tester, die die Probe als saurer empfanden	0	12

b) Equisäurebestimmung von Acesulfamsäure gegen Essigsäure

Methode:

Testlösung: Acesulfamsäure (203 mg/l)

Standard A: Acesulfam-K (250 mg/l) + Essigsäure (0.1 g/l)

Standard B: Acesulfam-K (250 mg/l) + Essigsäure (0.2 g/l)

Standard C: Acesulfam-K (250 mg/l) + Essigsäure (0.3 g/l)

Paarweiser Vergleichstest mit der Frage: Welche Probe ist saurer? (forced choice, n = 14)

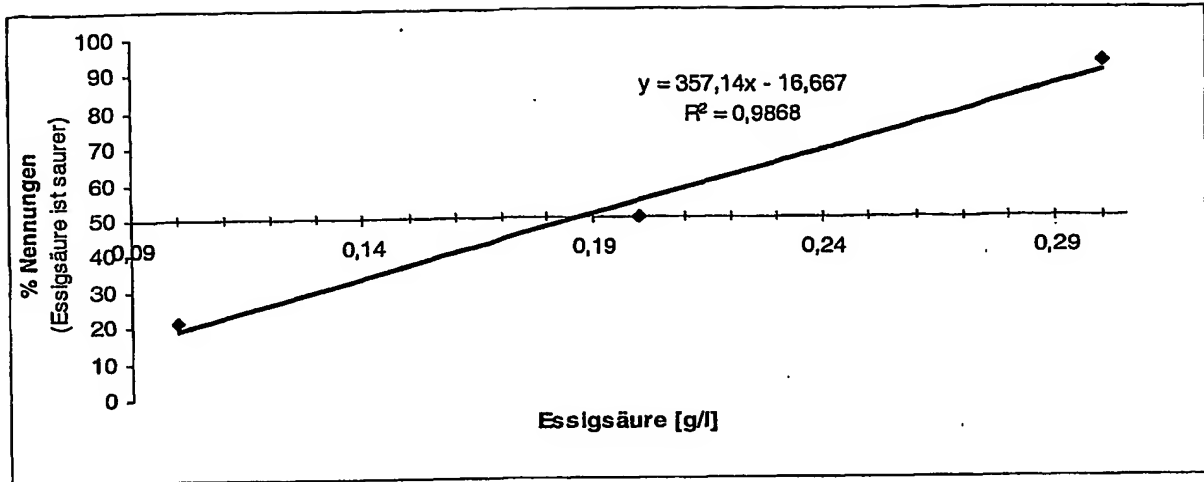
Ergebnis:

Abbildung 4: Paarweiser Vergleichstest zur Bestimmung der Equisäure von Acesulfamsäure und Essigsäure

Eine wässrige Lösung mit 203 mg/l Acesulfamsäure ist equisauer mit eine Lösung bestehend aus 190 mg/l Essigsäure + 250 mg/l Acesulfam-K. Die Acesulfamsäurelösung weist einen deutlich niedrigeren pH-Wert von 3.07 auf als die Zitronensäurelösung (pH 3.71). Zusammenfassend sind die Ergebnisse in Tabelle 9 dargestellt.

Tabelle 9: Equisäure Lösungen von Acesulfamsäure und Essigsäure

	Acesulfamsäure	Essigsäure + Acesulfam-K
Acesulfamsäure [mg/l]	203	-
Essigsäure [mg/l]	-	190
Acesulfam-K [mg/l]	-	250
ph	3,07	3,71

Beispiel 5 Einsatz der Süßstoffsäure Acesulfamsäure in Kombination mit dem Süßstoff Aspartam im Vergleich zur Verwendung von Zitronensäure als Säuerungsmittel

5 Es wurde eine Mischung aus 175 mg/l Acesulfamsäure und 150 mg/l Aspartam in einem orangenaromahaltigen Getränk auf Wasserbasis hergestellt. Der pH-Wert betrug 3,4; das Säureempfinden entsprach einem vergleichbaren orangenaromahaltigen Getränk, jedoch angesäuert mit 0,1 g/l Zitronensäure anstelle von Acesulfamsäure, wobei der pH-Wert sich auf 3,9 einstellte. Um ein equisüßes Getränk zu
10 erhalten, wurden 214 mg/l Sunett und 150 mg/l Aspartam verwendet.

Beispiel 6 Einsatz der Süßstoffsäuren Acesulfamsäure und Cyclamatsäure in Kombination mit dem Süßstoff Neotam im Vergleich zur Verwendung von Zitronensäure als Säuerungsmittel

15 Es wurde eine Mischung aus 100 mg/l Cyclamatsäure, 150 mg/l Acesulfamsäure und 1 mg/l Neotam in einem Pfirsicheistee hergestellt. Der pH-Wert betrug 3,5; das Säureempfinden entsprach einem vergleichbaren Pfirsicheistee, jedoch angesäuert mit 0,12 g/l Zitronensäure anstelle von Cyclamatsäure und Acesulfamsäure, wobei der
20 pH-Wert sich auf 4,2 einstellte. Um ein equisüßes Getränk zu erhalten, wurden 185 mg/l Sunett, 112 mg/l Na Cyclamat und 1 mg/l Neotam verwendet

Beispiel 7 Einsatz der Süßstoffsäuren Acesulfamsäure und Cyclamatsäure in Kombination mit dem Süßstoff Alitam im Vergleich zur Verwendung von Zitronensäure als Säuerungsmittel

25 Es wurde eine Mischung aus 100 mg/l Cyclamatsäure, 150 mg/l Acesulfamsäure und 5 mg/l Alitam in einem Zitroneneistee hergestellt. Der pH-Wert betrug 3,5; das Säureempfinden entsprach einem vergleichbaren Zitroneneistee, jedoch angesäuert mit
30 0,12 g/l Zitronensäure anstelle von Cyclamatsäure und Acesulfamsäure, wobei der pH-Wert sich auf 4,2 einstellte. Um ein equisüßes Getränk zu erhalten, wurden 185 mg/l Sunett und 112 mg/l Na Cyclamat und 5 mg/l Alitam verwendet.

Patentansprüche

- 1) Verwendung einer Süßstoffsäure zur mikrobiologischen Stabilisierung von Lebensmitteln, Kosmetika, Bedarfsgegenständen und Pharmazeutika.
- 2) Verwendung nach Anspruch 1 in Lebensmitteln.
- 3) Verwendung nach Anspruch 1 in Pharmazeutika und Kosmetika.
- 4) Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Süßstoffsäure in einer Menge von 20 bis 5000 ppm eingesetzt wird.
- 5) Verwendung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Süßstoffsäure in einer Menge von 20 bis 12000 ppm eingesetzt wird.
- 6) Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Süßstoffsäure ausgewählt wird aus einer oder mehreren der folgenden Süßstoffsäuren: Acesulfamsäure, Saccharinsäure, Cyclamatsäure und Glycyrrhizinsäure.
- 7) Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 als vollständiger oder teilweiser Ersatz von Lebensmittelsäuren.
- 8) Mittel, enthaltend mindestens eine Süßstoffsäure und mindestens einen hochintensiven Süßstoff.
- 9) Mittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Süßstoff ausgewählt wird aus einer oder mehreren Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Aspartam, Alitam, Neotame, Acesulfam-K, Saccharin, Cyclamat, Sucralose, Thaumatin, Neohesperidindihydrochalcon (NHDC), Neotame und Stevioside.

- 10) Mittel nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Süßstoffsäure ausgewählt wird aus einer oder mehreren der folgenden Süßstoffsäuren: Acesulfamsäure, Saccharinsäure, Cyclamatsäure und Glycyrrhizinsäure.
- 5 11) Mittel nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis zwischen Süßstoffsäure und Hochintensiv-Süßstoff zwischen 1000:1 und 1:20 liegt.
- 10 12) Verfahren zur equisauen Reduzierung des pH-Wertes, dadurch gekennzeichnet, dass man eine vorhandene Säure ganz oder teilweise durch eine Süßstoffsäure ersetzt.
- 15 13) Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert in einem Lebensmittel, Getränk, Pharmazeutikum oder Kosmetikum reduziert wird.
- 20 14) Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass die zu ersetzende Säure eine Lebensmittelsäure ist.
- 25 15) Getränk, enthaltend ein Mittel nach Anspruch 8.
- 16) Lebensmittel, enthaltend ein Mittel nach Anspruch 8.
- 17) Pharmazeutikum, enthaltend ein Mittel nach Anspruch 8.
- 18) Kosmetikum, enthaltend ein Mittel nach Anspruch 8.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

P 03/12567

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A23G3/00 A61K7/16 A61K33/30 A61K35/78 A61K47/00
A61K47/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A23G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	GB 1 239 309 A (W. J. SMITH) 14 July 1971 (1971-07-14) page 1, line 10 - line 65 page 2, line 12 - line 41	1, 2, 4, 6-14, 16 3, 5, 17
Y	US 5 175 009 A (SYNOSKY STEVEN P ET AL) 29 December 1992 (1992-12-29) the whole document	3, 5, 17
X	US 4 814 163 A (BARTH JORDAN) 21 March 1989 (1989-03-21) column 8, line 42 - line 63; claims 1, 13, 18-20; examples 1-3, 11 ----- -/--	1, 3, 5-14, 18

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 July 2004

Date of mailing of the international search report

22/07/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Guyon, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

P/EP 03/12567

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 118 471 A (PENSAK PHILIP) 3 October 1978 (1978-10-03) column 5, line 13 - line 20 column 2, line 47 - column 3, line 37; examples 1-3 column 4, line 33 - line 42; claims	1,3, 5-14,18
X	US 4 911 934 A (YANG ROBERT K ET AL) 27 March 1990 (1990-03-27) claims 1,13,16,24-26 column 1, line 20 - line 43 column 8, line 5 - line 22 column 2, line 49 - column 3, line 60	1-3, 8-14,16, 17
A	WO 02/17939 A (KHANUJA SUMAN PREET SINGH ;AWASTHI SOUMYA (IN); KUMAR SUSHIL (IN);) 7 March 2002 (2002-03-07) the whole document	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

EP 03/12567

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1239309	A	14-07-1971	NONE	
US 5175009	A	29-12-1992	FR 2682564 A1	23-04-1993
US 4814163	A	21-03-1989	US 4814164 A	21-03-1989
			AT 390371 B	25-04-1990
			AT 47787 A	15-10-1989
			AU 594432 B2	08-03-1990
			AU 6913687 A	17-09-1987
			BE 1001394 A5	24-10-1989
			CA 1300514 C	12-05-1992
			CH 671695 A5	29-09-1989
			DE 3706142 A1	17-09-1987
			DK 118487 A	11-09-1987
			EG 18148 A	30-09-1992
			ES 2004119 A6	01-12-1988
			FR 2595246 A1	11-09-1987
			GB 2187642 A , B	16-09-1987
			GR 870392 A1	13-07-1987
			HK 53393 A	11-06-1993
			IN 168710 A1	25-05-1991
			IT 1206272 B	14-04-1989
			JP 2059109 C	10-06-1996
			JP 7098737 B	25-10-1995
			JP 62252714 A	04-11-1987
			MX 163640 B	10-06-1992
			NL 8700561 A	01-10-1987
			NO 870961 A , B,	11-09-1987
			NZ 219348 A	28-06-1989
			PH 23416 A	07-08-1989
			PT 84418 A , B	01-04-1987
			SE 502314 C2	02-10-1995
			SE 8700955 A	11-09-1987
			SG 30793 G	21-05-1993
			ZA 8701040 A	28-09-1988
US 4118471	A	03-10-1978	AT 412178 A	15-08-1980
			AU 521881 B2	06-05-1982
			AU 3657178 A	06-12-1979
			BE 867947 A1	02-10-1978
			CA 1087099 A1	07-10-1980
			CH 637015 A5	15-07-1983
			DE 2824922 A1	21-12-1978
			DK 256078 A , B,	10-12-1978
			FR 2393574 A1	05-01-1979
			GB 1587608 A	08-04-1981
			IT 1104717 B	28-10-1985
			JP 1425909 C	25-02-1988
			JP 54008732 A	23-01-1979
			JP 62030163 B	01-07-1987
			MX 150920 A	17-08-1984
			MY 11583 A	31-12-1983
			NL 7806310 A	12-12-1978
			NZ 187323 A	27-05-1980
			PH 15944 A	29-04-1983
			SE 436830 B	28-01-1985
			SE 7806119 A	10-12-1978
			ZA 7802770 A	30-01-1980

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/12567

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 4911934	A	27-03-1990	AU	610840 B2		30-05-1991
			AU	8141087 A		23-06-1988
			JP	63169938 A		13-07-1988
			PT	86413 A , B		01-01-1988
WO 0217939	A	07-03-2002	WO	0217939 A1		07-03-2002
			AU	2879101 A		13-03-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

EP 03/12567

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A23G3/00 A61K7/16 A61K33/30 A61K35/78 A61K47/00
A61K47/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A23G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 1 239 309 A (W. J. SMITH) 14. Juli 1971 (1971-07-14)	1,2,4, 6-14,16 3,5,17
Y	Seite 1, Zeile 10 - Zeile 65 Seite 2, Zeile 12 - Zeile 41	
Y	US 5 175 009 A (SYNOSKY STEVEN P ET AL) 29. Dezember 1992 (1992-12-29) das ganze Dokument	3,5,17
X	US 4 814 163 A (BARTH JORDAN) 21. März 1989 (1989-03-21) Spalte 8, Zeile 42 - Zeile 63; Ansprüche 1,13,18-20; Beispiele 1-3,11	1,3, 5-14,18
	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

14. Juli 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

22/07/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax. (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Guyon, R

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 118 471 A (PENSAC PHILIP) 3. Oktober 1978 (1978-10-03) Spalte 5, Zeile 13 - Zeile 20 Spalte 2, Zeile 47 - Spalte 3, Zeile 37; Beispiele 1-3 Spalte 4, Zeile 33 - Zeile 42; Ansprüche	1,3, 5-14,18
X	US 4 911 934 A (YANG ROBERT K ET AL) 27. März 1990 (1990-03-27) Ansprüche 1,13,16,24-26 Spalte 1, Zeile 20 - Zeile 43 Spalte 8, Zeile 5 - Zeile 22 Spalte 2, Zeile 49 - Spalte 3, Zeile 60	1-3, 8-14,16, 17
A	WO 02/17939 A (KHANUJA SUMAN PREET SINGH ;AWASTHI SOUMYA (IN); KUMAR SUSHIL (IN);) 7. März 2002 (2002-03-07) das ganze Dokument	1-18

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

EP 03/12567

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 1239309	A	14-07-1971	KEINE
US 5175009	A	29-12-1992	FR 2682564 A1 23-04-1993
US 4814163	A	21-03-1989	US 4814164 A 21-03-1989
		AT 390371 B 25-04-1990	
		AT 47787 A 15-10-1989	
		AU 594432 B2 08-03-1990	
		AU 6913687 A 17-09-1987	
		BE 1001394 A5 24-10-1989	
		CA 1300514 C 12-05-1992	
		CH 671695 A5 29-09-1989	
		DE 3706142 A1 17-09-1987	
		DK 118487 A 11-09-1987	
		EG 18148 A 30-09-1992	
		ES 2004119 A6 01-12-1988	
		FR 2595246 A1 11-09-1987	
		GB 2187642 A ,B 16-09-1987	
		GR 870392 A1 13-07-1987	
		HK 53393 A 11-06-1993	
		IN 168710 A1 25-05-1991	
		IT 1206272 B 14-04-1989	
		JP 2059109 C 10-06-1996	
		JP 7098737 B 25-10-1995	
		JP 62252714 A 04-11-1987	
		MX 163640 B 10-06-1992	
		NL 8700561 A 01-10-1987	
		NO 870961 A ,B, 11-09-1987	
		NZ 219348 A 28-06-1989	
		PH 23416 A 07-08-1989	
		PT 84418 A ,B 01-04-1987	
		SE 502314 C2 02-10-1995	
		SE 8700955 A 11-09-1987	
		SG 30793 G 21-05-1993	
		ZA 8701040 A 28-09-1988	
US 4118471	A	03-10-1978	AT 412178 A 15-08-1980
		AU 521881 B2 06-05-1982	
		AU 3657178 A 06-12-1979	
		BE 867947 A1 02-10-1978	
		CA 1087099 A1 07-10-1980	
		CH 637015 A5 15-07-1983	
		DE 2824922 A1 21-12-1978	
		DK 256078 A ,B, 10-12-1978	
		FR 2393574 A1 05-01-1979	
		GB 1587608 A 08-04-1981	
		IT 1104717 B 28-10-1985	
		JP 1425909 C 25-02-1988	
		JP 54008732 A 23-01-1979	
		JP 62030163 B 01-07-1987	
		MX 150920 A 17-08-1984	
		MY 11583 A 31-12-1983	
		NL 7806310 A 12-12-1978	
		NZ 187323 A 27-05-1980	
		PH 15944 A 29-04-1983	
		SE 436830 B 28-01-1985	
		SE 7806119 A 10-12-1978	
		ZA 7802770 A 30-01-1980	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

EP 03/12567

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4911934	A	27-03-1990	AU 610840 B2	30-05-1991
			AU 8141087 A	23-06-1988
			JP 63169938 A	13-07-1988
			PT 86413 A , B	01-01-1988
WO 0217939	A	07-03-2002	WO 0217939 A1	07-03-2002
			AU 2879101 A	13-03-2002